

## H タイプ Y 型ゼオライトの諸特性

福 島 利 久  
上 山 克 巳  
井 川 一 成

## Physical and Chemical Properties of H Type Y Zeolites

Toshihisa FUKUSHIMA  
Katsumi KAMIYAMA  
Kazushige IGAWA

The products from hydrothermal treatment of  $\text{NH}_4\text{Y}$  under various conditions have been examined by IR, TPD, X-ray diffraction,  $\text{N}_2$ -adsorption, and  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR. The amounts of Brönsted and Lewis acids in H-type Y zeolites decrease linearly with a decrease of unit cell size. US-Y prepared by hydrothermal treatment maintains a Si(3Al) structural unit until the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio of framework reaches near 30. The amounts of framework and non-framework aluminum are determined by a combination of  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR and chemical analysis, while not all non-framework aluminum of all samples is observable with  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR.

## 1. はじめに

Y型ゼオライトは現在触媒分野に於いて工業的に最も広く多量に用いられているゼオライトである。特に流動接触分解 (FCC) 等の石油精製分野に於いて、Hタイプ或いは希土類交換タイプ (REY) として使用される。近年、原油の重質化や高オクタン価ガソリンの需要等を背景に、超安定Y型ゼオライト (Ultrastable Y; US-Y) への興味が高まっている。

US-Y の定義はあまり明確ではないが、一般に次の2点を満たすものであるとされる。

- (1) 金属カチオン特にアルカリ金属 (通常 Na) をほとんど含まない事;  $\text{Na}_2\text{O}$  として 1 wt% 以下である事。
- (2) 結晶格子の大きさ (unit cell size) が、製造する際の出発原料Y (通常 NaY) のそれよりも 1~1.5% 収縮している事。

即ち US-Y は或る単一の特性を有するものではなく、その特性はかなり広範囲で変化する。

60年代後半に最初の製造<sup>1~3)</sup> が報告されて以来、現在までに数種類の US-Y 製造法が報告されている。

- (1)  $\text{NH}_4\text{Y}$  の hydrothermal 処理<sup>1~8)</sup>

{ 高温焼成<sup>1~5)</sup>  
スチーミング焼成<sup>6~8)</sup>

- (2) NaY の  $\text{SiCl}_4$  処理<sup>9,10)</sup>
- (3)  $\text{NH}_4\text{Y}$  の  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  溶液処理<sup>11,12)</sup>

また US-Y の構造や触媒特性に関する研究も数多く報告されている。

## 2. 実 験

本研究では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比5.5の NaY を出発原料として hydrothermal 処理によって数種の異なる安定化度のHタイプYを調製し、その物性を IR,  $\text{NH}_3$ -TPD, 窒素吸着,  $^{29}\text{Si}$  及び  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR 等の測定により解析した。

IR 吸収スペクトルの測定には真空セル<sup>13)</sup> を用い、試料 20~30 mg を 20 mmφ の薄膜にプレス成型して行な

った。薄膜サンプルを真空下 ( $10^{-4}$  mmHg)  $400^{\circ}\text{C}$  で2時間脱気した後、室温に於いて  $3400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  の領域を測定した。続いて  $110^{\circ}\text{C}$  にてピリジン蒸気 (5 mmHg) と30分間接触させ、次いで  $300^{\circ}\text{C}$  にて真空下1時間排気した後、室温に於いて  $1300\sim 1700\text{ cm}^{-1}$  の領域を測定した。

アンモニア昇温脱離測定 ( $\text{NH}_3$ -TPD) は、既報<sup>14)</sup>の装置を使用した。前処理として、試料 0.4 g を  $500^{\circ}\text{C}$  にて真空下 ( $10^{-3}$  mmHg) 1時間排気した後室温でアンモニア蒸気 (60 mmHg) と20分間接触させ、次いで  $100^{\circ}\text{C}$  で真空下 ( $10^{-3}$  mmHg) 5分間排気した。測定は、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で  $600^{\circ}\text{C}$  まで加熱し、脱離するアンモニアをガスクロで定量した。 $100^{\circ}\text{C}$  から  $500^{\circ}\text{C}$  までの脱離量を「 $\text{NH}_3$ -TPD酸量」とした。

滴定法による酸量測定も行なった。5 g の試料と 50 ml の 1N-NaCl 水溶液を混合し、0.1N-NaOH 水溶液を用いて滴定した。スラリーの pH が7になるまでに要した NaOH 量を「NaOH 滴定酸量」とした。

固体 NMR 測定は日本電子 GX-270 を使用し、相対湿度80%にて水和した試料について、 $^{29}\text{Si}$ -MASNMR (53.67 MHz, scan 1000回,  $90^{\circ}$ パルス間隔5秒,マジック角回転  $3\sim 3.5\text{ kHz}$ ) 及び  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR (70.40 MHz, scan 500回,  $31.6^{\circ}$ パルス間隔5秒,マジック角回転  $3\sim 3.5\text{ kHz}$ ) 測定を行なった。

窒素吸着量測定は島津 Accusorb 2100-01 を使用して行ない、 $-196^{\circ}\text{C}$  に於ける平衡吸着量から BET 表面積及び細孔分布 (CI 法<sup>15)</sup>) を求めた。

### 3. 結果と考察

サンプルの一部につき、その組成や格子定数等の物性を Table 1 に示した。US-Y 化、即ち格子の収縮度が大きくなるにつれ、耐熱性は向上する。尚、耐熱性の値は空气中  $900^{\circ}\text{C}$  で2時間加熱した後のX線結晶度の残存率である。

#### (1) IR スペクトル

ゼオライトの酸性質を調べる手段の一つとして IR 吸収スペクトル測定がある。Fig. 1 に OH 基伸縮振動領域の IR スペクトルを示した。約  $3620\text{ cm}^{-1}$  及び  $3550\text{ cm}^{-1}$  の吸収が酸性 OH 基によるもので、高波数側がスーパーケージ内面に位置する OH 基に、又低波

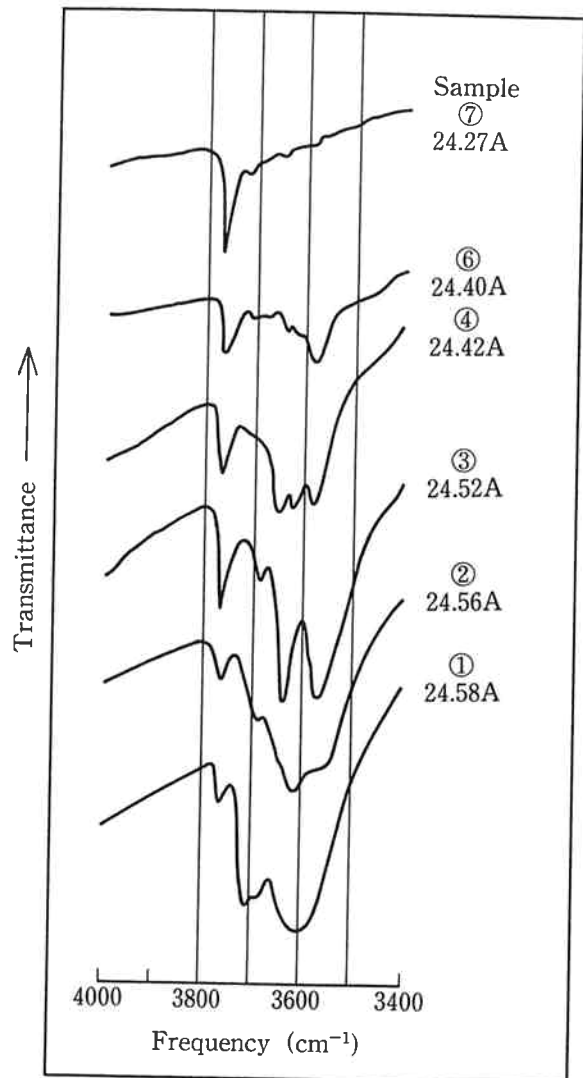


Fig. 1 Infrared absorption spectra of H type Y zeolites.

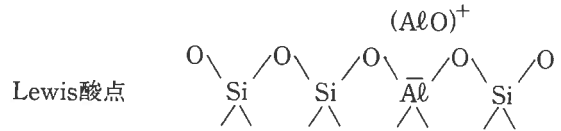
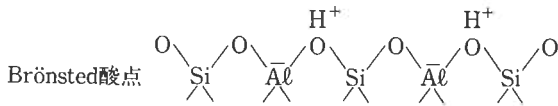
Table 1 Properties of H type Y zeolites.

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Unit cell size (A)	24.58	24.56	24.52	24.42	24.41	24.40	24.27
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio	5.5	6.2	6.8	6.7	6.3	11.5	115
$\text{Na}_2\text{O}$ wt. %	3.6	0.38	0.09	0.19	0.32	0.27	0.05
BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	665	710	787	696	606	670	857
$\text{NH}_3$ -TPD (mmol/g)	1.81	2.65	2.32	1.46	1.44	1.31	0.1
Thermal stability	61	69	73	85	85	96	91

数側が2つのソーダライトケージの架橋位置のOH基に帰属される<sup>13)</sup>。3750 cm<sup>-1</sup>の吸収はシリカゲル等にも観察され、外表面シラノール基に帰属される。

2種の酸性OH基の吸収強度は格子の収縮につれて弱くなっており、ゼオライトの酸量の減少を示唆している。それと同時に吸収が高波数側へシフトしているが、高波数である程ゼオライトの酸強度は小さい事が報告されており<sup>16)</sup>、US-Y化するにつれ酸強度が低下する事を示唆している。

ゼオライトの酸点にはBrønsted酸点とLewis酸点があり、各々次の構造で存在すると言われている<sup>17)</sup>。



このようなLewis酸点は、高温下(550°C以上)で骨格Alの脱離が生じる事により生じ、その脱Al種の酸強度序列はAl<sup>3+</sup>>AlOH<sup>2+</sup>>Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>であるとされている<sup>18)</sup>。又、Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>はBrønsted酸点となり得るとの報告もある<sup>17)</sup>。

これら酸点の定性にはピリジン吸着手法が用いられる。Fig. 2にピリジンを吸着させたサンプルのIR吸収スペクトルを示した。1450 cm<sup>-1</sup>の吸収がLewis酸点に吸着したピリジンの吸収に、又1540 cm<sup>-1</sup>の吸収がBrønsted酸点に吸着したピリジン(ピリジニウムイオン)の吸収である<sup>19)</sup>。格子の収縮につれて全酸点中のLewis酸点の比率は増大し、サンプル⑦ではLewis酸点のみが認められた。サンプル⑦の1550 cm<sup>-1</sup>付近の吸収はピリジニウムイオンによる吸収ではなく、US-Y化に於けるゼオライト骨格構造の変化により現われた吸収と思われる。

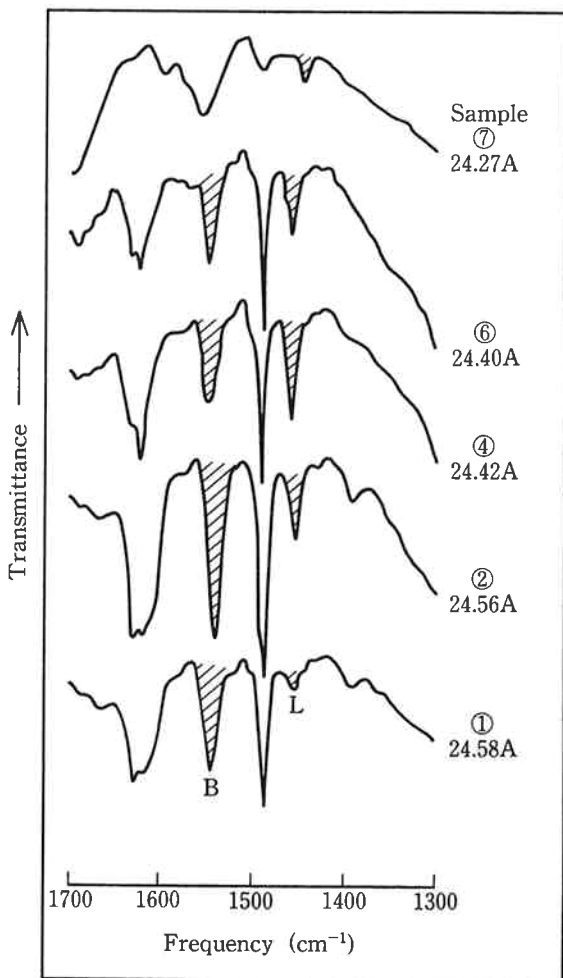


Fig. 2 Infrared absorption spectra of pyridine adsorbed on H type Y zeolites.

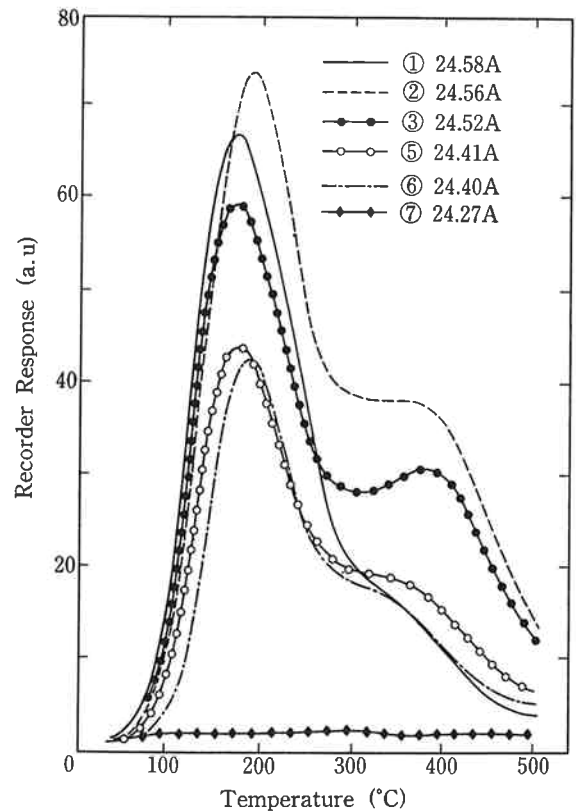
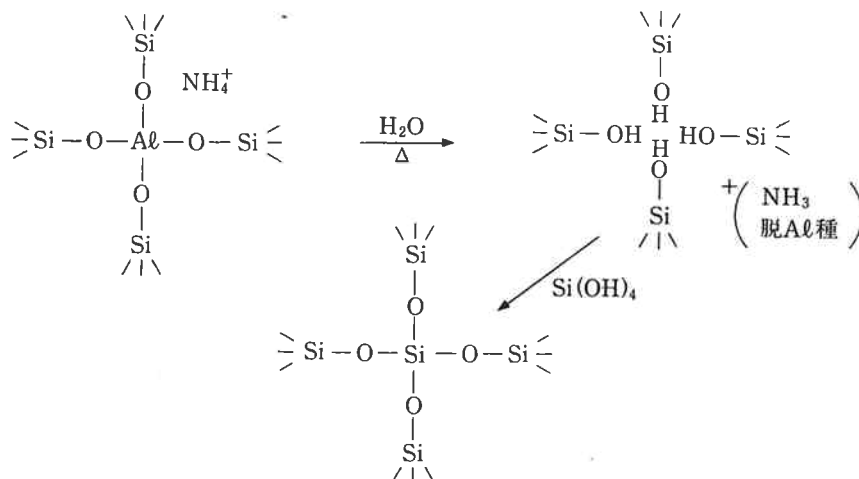


Fig. 3 Temperature-Programmed-Desorption chromatogram of ammonia for H type Y zeolites.

(2) NH<sub>3</sub>-TPD

各サンプルの NH<sub>3</sub>-TPD クロマトグラフを Fig. 3 に示した。US-Y 化につれて全酸量は減少し、又高温側ピークの頂点温度は低くなり酸強度の低下を示唆している。これらの結果は IR 吸収スペクトルの結果と良く一致している。サンプル①の高温側ピークが低いのは、多量の残存 Na (モル比で全 Al の25%) による潜在酸点のブロックの為と考えられる。

酸量と格子定数の間には、Fig. 4 に示した様に良い正の相関性が存在する事が判明した。NH<sub>3</sub>-TPD 酸量



即ち、US-Y の骨格の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比は出発原料のそれよりも高くなるが、通常の化学分析では骨格外に脱離した Al も一緒に分析する為、骨格の真の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比よりも小さな値を示す。<sup>29</sup>Si の固体 NMR 測定により骨格の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の測定が容易に可能となり、前記 US-Y 化による骨格 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の増大が確認さ

及び NaOH 滴定酸量共に、格子定数の減少につれて直線的に減少した。しかし、NaOH 滴定酸量は NH<sub>3</sub>-TPD 酸量の約2分の1であった。これは、NaOH 滴定では Lewis 酸量をほとんど測定していない為と思われる。

(3) 固体 NMR

近年、固体 NMR 測定技術が発達し、ゼオライトの骨格構造を知る為の有力な手段となっている。

NH<sub>4</sub>Y からの US-Y 生成メカニズムとして次の式が提案されている<sup>20)</sup>。

れている<sup>21)</sup>。

Fig. 5 にサンプルの <sup>29</sup>Si-MASNMR スペクトルを示した。US-Y 化につれ、隣接 Al 原子の多い Si(nAl) サイトは減少し、Si(1 Al) 及び Si(0 Al) サイト密度が増大する事が判る。サンプル⑦では Si(0 Al) ピークのみとなり、骨格の Al はほぼ存在しないと思われる。各ピーク強度から次式により骨格 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比を求める事ができる<sup>21)</sup>。

$$\begin{aligned}
 & (\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{NMR}} \\
 &= 2 \times \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=1}^4 (n/4 \times I_{\text{Si}(n\text{Al})})}
 \end{aligned}$$

Table 2 にサンプルの格子定数、化学分析による SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比、及び <sup>29</sup>Si-MASNMR による SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比とユニットセル当たりの骨格 Al 原子数を示した。

骨格の Al 含有量と NH<sub>3</sub>-TPD 酸量の関係は、Fig. 6 から1対1である事が判った。この事は、脱 Al 種のうち骨格 Al の負電荷とバランスするカチオンとして存在する脱 Al 種のみが酸点となり得る事を示している。

Klinowski ら<sup>22)</sup> は、SiCl<sub>4</sub> 処理により調製した US-Y は、Si(4 Al) 及び Si(3 Al) サイトを持たず、一方 hydrothermal 処理により調製したものは、その骨格

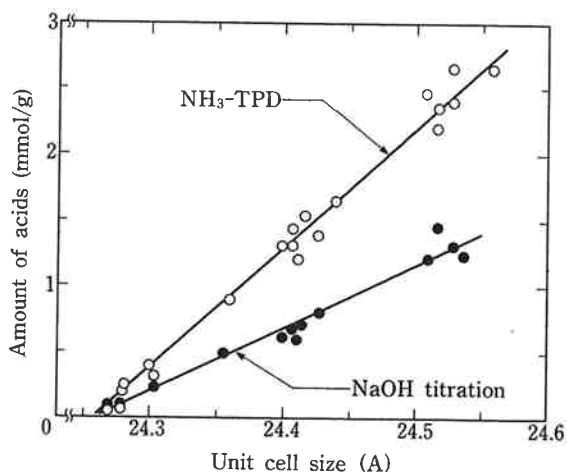


Fig. 4 Amount of acids in H type Y zeolites as a function of the unit cell size.

SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が約14程度までは Si(3 Al) サイトを持つ事を報告している。Fig. 7 に我々の結果を太線で示した。hydrothermal 処理による US-Y は、その骨格 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が約30 というかなり高いレベルに達しても尚、Si(3 Al) サイトを有している事が判った。この様な製法の違いによる Al 分布の相違は触媒特性にも影響する事が考えられ、最近それに関する報告もなされている<sup>23)</sup>。

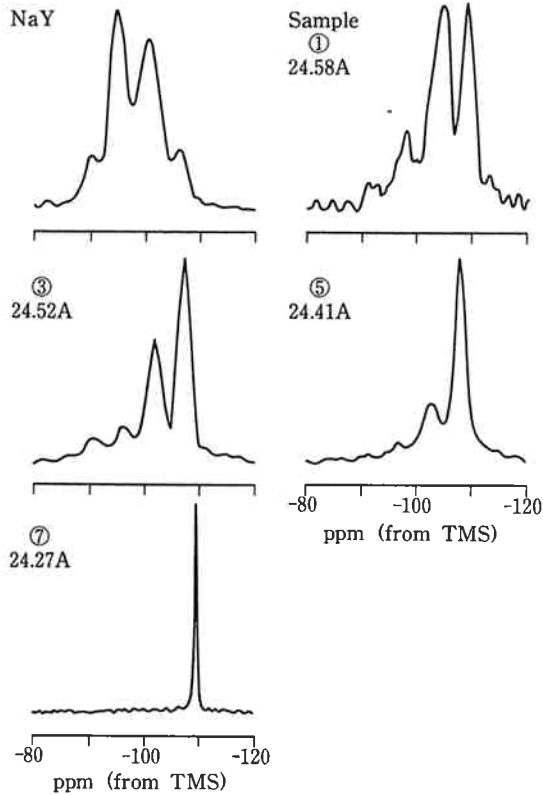


Fig. 5 Solid-state <sup>29</sup>Si-MASNMR spectra of H type Y zeolites.

<sup>27</sup>Al-MASNMR スペクトルの測定は、ゼオライト中の骨格 Al 及び骨格外の脱 Al 種を容易に区別する事ができる。Fig. 8 にサンプルの <sup>27</sup>Al-MASNMR スペクトルを示した。約 60 ppm のピークが酸素 4 配位の骨格 Al に、又約 0 ppm のピークが酸素 6 配位の脱 Al 種に帰属される。

Klinowski らは <sup>27</sup>Al-MASNMR から求めた骨格外 Al 量は <sup>29</sup>Si-MASNMR 及び化学分析から求めたそれよりも少なく、NMR で明確に観察できない骨格外 Al 種が存在するとしている<sup>22)</sup>。

本研究でも彼らと同様の結果を得た。サンプル①, ③,

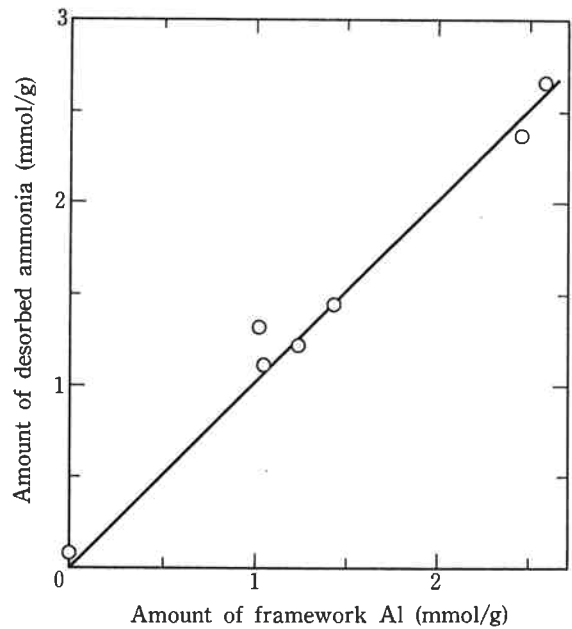


Fig. 6 Total amount of acids in Y zeolites as a function of framework aluminum content.

Table 2 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratios of Y zeolites.

No.	unit cell size (Å)	chem. anal.	<sup>29</sup> Si-MASNMR		sample No.
		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>Al</sub> (u. c.)	
1	24.64	5.5	5.4	51.9	NaY
2	24.58	5.5	9.0	34.9	①
3	24.53	6.3	9.9	32.3	
4	24.52	6.8	10.9	29.8	③
5	24.41	6.3	18.9	18.4	⑤
6	24.41	6.1	21.1	16.6	
7	24.40	6.4	25.2	14.1	
8	24.40	11.5	27.9	12.8	⑥
9	24.27	115	(∞)	(0)	⑦

及び⑤の全 Al 量に対する骨格外 Al の割合は、化学分析と  $^{29}\text{Si}$ -MASNMR から各々約35, 40及び65%であるが、 $^{27}\text{Al}$ -MASNMR スペクトルに於ける 0 ppm 位のピーク強度は各々約25, 30及び40%に過ぎなかった。

#### (4) 細孔分布

Lohse ら<sup>24)</sup> は US-Y 中には直径15~19 Å のメソポアー (mesopore) が生成している事を報告している。窒素吸着測定から Cranston, Inkley 法により求めたサンプルの細孔分布を Fig. 9 及び Table 3 に示した。サン

プル中には hydrothermal 処理により22~25 Å 径のメソポアーが生成している事を確認した。格子の収縮につれて、メソポアーの孔径及び容積は増大する傾向を示した。

Table 3 に於いて、格子定数24.27 Å の2サンプルについて20~100 Å 径のメソポアー容積を比較すると、化学分析による  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比が115と高いサンプル即ち骨格外 Al の少ない方がメソポアー容積は大きい。この事は、骨格から脱離した Al 種がメソポアー内又は細孔入口付近に存在する事を示唆すると思われる。

#### 4. あとがき

以上述べた様に、HタイプY型ゼオライトの物性、特に酸特性は広い範囲で変化し得る為に、既存の US-Y, HY といった言葉だけでは不十分であるように思われ

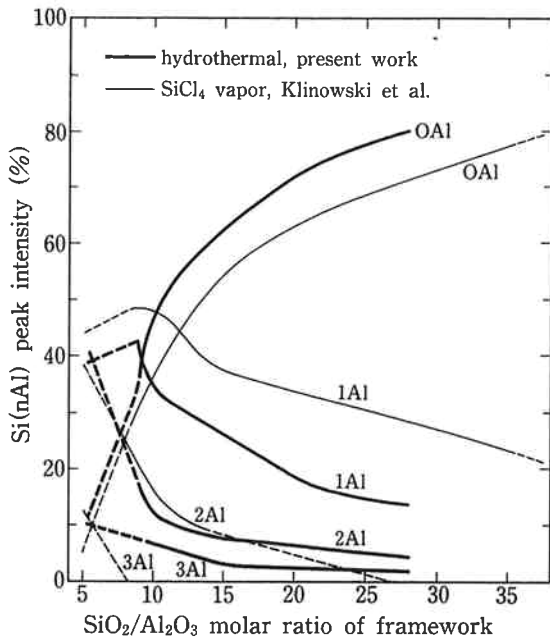


Fig. 7 Relative populations of each type of  $\text{Si}(n\text{Al})$  structural unit in H type Y zeolites.

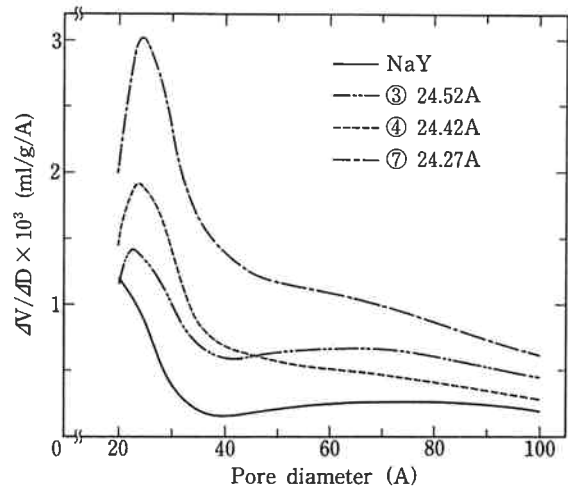


Fig. 9 Pore distributions on Na and H type Y zeolites.

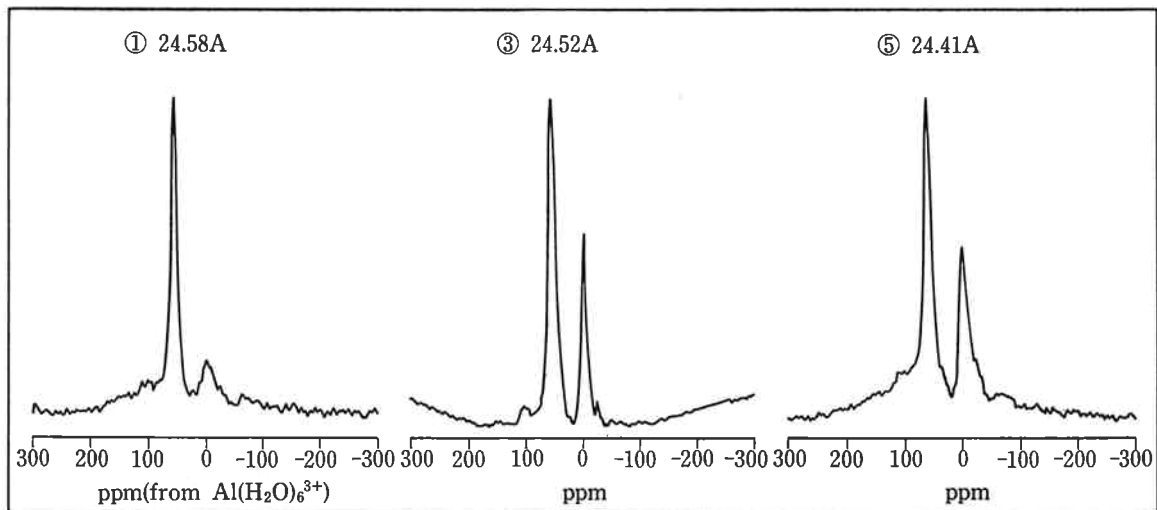


Fig. 8 Solid-state  $^{27}\text{Al}$ -MASNMR spectra of H type Y zeolites.

Table 3 Pore volumes of Y zeolites (Cranston, Inkley method)

Sample No.	Unit cell size (A)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pore volume (ml/g)		Pore diameter (A)
			20-100A	p/p <sub>0</sub> =0.9	
NaY	24.64	5.5	0.027	0.351	—
	24.53	6.3	0.050	0.356	22.4
3	24.52	6.8	0.054	0.382	22.4
4	24.42	6.7	0.059	0.380	23.5
	24.43	9.2	0.052	0.380	23.5
	24.27	25.2	0.055	0.350	23.5
7	24.27	115	0.088	0.396	24.5

る。本研究結果より、ゼオライトの格子定数が安定化の程度を表わす一つの簡便且つ有効な指標であろうと思われる。そこで、HタイプY型ゼオライトを格子定数を基に次の様に分類してはいかかなものであろうか。

分類	格子定数 (A)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> -TPD (mmol/g)
HY	>24.55	4~6	≥1.5
S-HY	24.45~24.55	4~6	≥1.8
US-Y	<24.45	5~20	0.8~1.8
HS-USY	<24.35	>20	<0.8

### 文 献

- 1) C. V. McDaniel and P. K. Mahar; "Molecular Sieves", Society of chemical Industry, London, p. 186 (1968)
- 2) U. S. Patent 3, 293, 192 (特公昭42-8129).
- 3) U. S. Patent 3, 449, 070 (特公昭42-20386).
- 4) C. V. McDaniel and P. K. Mahar; "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS monograph 171, p. 321 (1976).
- 5) G. T. Kerr; *J. Catal.*, **15**, 200 (1969).
- 6) 特公昭47-8044.
- 7) 特公昭46-9132.
- 8) 特公昭57-16925.
- 9) H. K. Bayer and I. Belenykaja; "Catalysis by Zeolites", Elsevier, Amsterdam, p. 203 (1980).
- 10) 特開昭58-36917.
- 11) G. W. Skeels and D. W. Breck; "Proceedings of The Sixth International Zeolite Conference", Butterworth, p. 87 (1984).
- 12) 特開昭58-110420.
- 13) T. R. Hughes and H. M. White; *J. Phys. Chem.*, **71**, (7), 2192 (1967).
- 14) 中野, 弘中, 藤井, 関沢; "東洋曹達研究報告", **29**, (1), 3 (1985).
- 15) 触媒工学講座第4巻 "触媒基礎測定法", 地人書館, p. 79 (1964).
- 16) J. Dwyer; *Chemistry and Industry*, **2**, 258 (1984).
- 17) P. A. Jacobs and H. K. Bayer; *J. Phys. Chem.*, **83**, 1174 (1979).
- 18) S. Beran, P. Jiru and B. Wichterlova; *J. Phys. Chem.*, **85**, 1951 (1981).
- 19) J. W. Ward; *J. Catal.*, **9**, 225 (1967).
- 20) G. T. Kerr; "Molecular Sieves", ACS monograph 121, p. 219 (1974).
- 21) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi; *Nature*, **296**, 533 (1982).
- 22) J. Klinowski, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **81**, 3003 (1985).
- 23) D. Akporiaye, A. P. Chapple, D. M. Clark, J. Dwyer, I. S. Elliot and D. J. Rawlence; "Proceedings of The 7th International Zeolite Conference", Kodansha, p. 351 (1986).
- 24) U. Lohse et al.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **460**, 179 (1980).